

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08193147 A**

(43) Date of publication of application: **30.07.96**

(51) Int. Cl

C08L 7/00
C08L 9/00
/(C08L 7/00 , C08L 53:02)

(21) Application number: **07006567**

(22) Date of filing: **19.01.95**

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE**

(72) Inventor: **KAWAMO TETSUJI**
KAWAZOE MASAYUKI

(54) RUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a rubber compsn. which can enhance abrasion resistance while maintaining properties such as viscoelasticity.

CONSTITUTION: This rubber compsn. comprises: a blend of (i) NR and/or IR, (ii) a high cis-polybutadiene, and (iii) an A-B type block copolymer comprising an SBR or BR block (A) having a styrene content (St) of 0 to 35wt.%, a butadiene content (Bd) of

65 to 100wt.%, and a 1,2-vinyl bond content (Vn) of 5 to 80% and satisfying the relationship $Vn \geq 2St + 30$, and an SBR or BR block (B) having a styrene content (St) of 0 to 30wt.%, a butadiene content (Bd) of 70 to 100wt.%, and a 1,2-vinyl bond content (Vn) satisfying the relationship $Vn \geq 2St + 30$, the block (A) to block (B) weight ratio being (20 to 80):(80 to 20), the content of the A-B type block copolymer being 2 to 20 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the total amount of the components (i), (ii) and (iii).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-193147

(43)公開日 平成8年(1996)7月30日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 7/00 | L B D | | | |
| 9/00 | L B F | | | |
| // (C 0 8 L 7/00 | | | | |
| 53: 02) | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-6567 | (71)出願人 | 000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)1月19日 | (72)発明者 | 川面 哲司 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 |
| | | (72)発明者 | 川添 真幸 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 石田 敬 (外2名) |

(54)【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 粘弾性特性などの特性を保持しながら、耐摩耗性を高めることができるゴム組成物を開発する。

【構成】 (i) NR及び／又はIR、(ii) 高シスポリブタジエン並びに(iii) (a) スチレン含量 (S t) 0~35重量%及びブタジエン含量 (B d) 65~100 重量%で1, 2-ビニル結合含量 (V n) 5~80%でかつ $V n \leq 2 S t + 30$ の関係を満足するSBR又はBRブロック (A) と、スチレン含量 (S t) 0~30重量%及びブタジエン含量70~100 重量%で1, 2-ビニル結合含量 (V n) が $V n > 2 S t + 30$ の関係を満足するSBR又はBRブロック (B) とからなり、重量比で (A) / (B) が20~80/80~20のA-B型ブロック共重合体を配合して成り、A-B型ブロック共重合体の含量が成分 (i), (ii) 及び(iii)の合計量100 重量部当り2~20重量部であるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム、(ii) 高シスポリブタジエンゴム並びに(iii) (a) スチレン含量 (St) 0～35重量%及びブタジエン含量 (Bd) 65～100重量%で1, 2-ビニル結合含量 (Vn) 5～80%でかつ $Vn \leq 2St + 30$ の関係を満足するポリ (スチレン-ブタジエン) 又はポリブタジエンブロック (A) と、スチレン含量 (St) 0～30重量%及びブタジエン含量 70～100重量%で1, 2-ビニル結合含量 (Vn) が $Vn > 2St + 30$ の関係を満足するポリ (スチレン-ブタジエン) 又はポリブタジエンブロック (B) とからなり、重量比で (A) / (B) が 20～80 / 80～20 の A-B 型ブロック共重合体を配合して成り、A-B 型ブロック共重合体の含量が成分 (i), (ii) 及び(iii) の合計量 100重量部当り 2～20重量部であるゴム組成物。

【請求項2】 A-B 型ブロック共重合体の分子量が 30,000 以上である請求項1記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はゴム組成物に関し、更に詳しくは天然ゴム (NR) 及び／又はポリイソプレンゴム (IR) と、高シスポリブタジエンゴム (BR) とから成るゴムにビニル含量の異なるブタジエン又はスチレン-ブタジエン共重合体ブロックから成る A-B 型ブロック共重合体を配合して成る、粘弾性特性などを変化させることなく、耐摩耗性を向上させることができる、例えば TBS キャップ、サイドトレッド、スタッドレスタイヤ用キャップトレッドなどに用いるのに有用なゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車などのタイヤ用ゴム組成物に対しては、各種性能の改善が求められており、そのためタイヤトレッド用ゴムその他において、複数のポリマーをブレンドして使用することが行われているが、これらのポリマー同士が非相溶である場合、相分離界面が存在する。多くの場合、この界面が破壊の起点となり引張強さ、引裂強さ、耐摩耗性などに悪影響をあたえと考えられる。しかしながら、従来、タイヤを始めとしたゴム製品におけるゴム／ゴムブレンドの相分離界面の問題は充分検討されておらず、この問題の解決方法も見いだされていなかった。

【0003】従来、ブロックポリマーを配合してポリマーブレンドの非相溶性に基づく破壊強度の低下は十分に検討されておらず、天然ゴム (NR) / ポリブタジエンゴム (BR) のブレンド系に、ポリブタジエン (BR) とポリイソプレン (IR) とのブロック共重合体を少量配合することが、J. Appl. Polym. Sci., 49 (1993) 及び RCT. 66 (1993) に記載されているに過ぎない。しかしながら、これらの

文献には、イソブレンブロックを持ったブロックポリマーが検討されているだけで、より工業的に有用な 2 つの SBR ブロックを持つブロックポリマーについては統一的な検討はなされていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は前記した従来技術の問題点を排除して、粘弾性特性などの特性を損なうことなく、耐摩耗性を高めることができるゴム組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(i) 天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム、(ii) 高シスポリブタジエンゴム並びに(iii) (a) スチレン含量 (St) 0～35重量%及びブタジエン含量 (Bd) 65～100重量%で1, 2-ビニル結合含量 (Vn) 5～80%でかつ $Vn \leq 2St + 30$ の関係を満足するポリ (スチレン-ブタジエン) 又はポリブタジエンブロック (A) と、スチレン含量 (St) 0～30重量%及びブタジエン含量 70～100重量%で1, 2-ビニル結合含量 (Vn) が $Vn > 2St + 30$ の関係を満足するポリ (スチレン-ブタジエン) 又はポリブタジエンブロック (B) とからなり、重量比で (A) / (B) が 20～80 / 80～20 の A-B 型ブロック共重合体を配合して成り、A-B 型ブロック共重合体の含量が成分 (i), (ii) 及び(iii) の合計量 100重量部当り 2～20重量部であるゴム組成物が提供される。

【0006】

【作用】本発明によれば、(i) NR 及び／又は IR 並びに (ii) 高シス BR のブレンド系に(iii) 特定のブロック共重合体 (A-B) を配合することによって、グリップ性能などの粘弾性特性を低下させることなく、耐摩耗性を向上させることができ、更に耐疲労性や耐外傷性を向上させることができる。

【0007】本発明に係るゴム組成物に配合される NR、IR 及び高シス BR は従来から各種ゴム用途にゴム成分として一般に使用されている任意のポリマーとすることができ、NR / IR のブレンド比並びに (i) NR 及び／又は IR / (ii) 高シス BR のブレンド比はゴム組成物の用途に従って選定することができる。かかる選定は当業者であれば適宜なし得るところであるが好ましくは NR / IR 比は 100 / 0～50 / 50 とすることができ、(i) NR 及び／又は IR / (ii) 高シス BR 比は好ましくは 20～95 / 80～5 (重量部)、更に好ましくは 25～90 / 75～10 (重量部) である。なお、本発明で用いる高シス BR のシス含量は好ましくは 80重量%以上、更に好ましくは 90～100重量%である。

【0008】次に本発明によれば、上記ブレンド系に、特定の A-B 型ブロック共重合体を配合することによって前記本発明の目的を達成することができ、この A-B

型ブロック共重合体の配合量が少な過ぎると、相溶化剤として十分に作用しないため耐摩耗性の向上などの所望の改良効果が得られず、逆に多過ぎるとブロックポリマー自身の粘弾性特性が現れてしまうため本来NR/高シスBRブレンド物に期待されるゴム物性であるグリップ性能、低燃費性能などの粘弾性特性等が失われるので好ましくない。かかる観点から本発明で用いるA-B型ブロック共重合体は全ポリマー成分(A-B型ブロック共重合体も含む)100重量部に対して、A-B型ブロック共重合体を2~20重量部、好ましくは5~18重量部配合する。

【0009】本発明で用いるA-B型ブロック共重合体はビニル含量(Vn)の異なる二種類のスチレン(St)及びブタジエン(Bd)共重合体(又はブタジエン(Bd)重合体)ブロックから成り、ブロック成分A及びBのスチレン含量(St)及び1,2-ビニル結合(Vn)並びにA成分及びB成分の重量比率(A)/(B)は下記の通りである。

【0010】ブロックA

スチレン含量0~35重量%、好ましくは5~35重量%、更に好ましくは10~35重量%(残部はブタジエン含量)で、ブタジエン部の1,2-ビニル結合含量(Vn):5~80モル%、好ましくは10~70モル%でかつ $Vn \leq 2St + 30$ (St:スチレン含量)のポリ(スチレン-ブタジエン)又はポリブタジエン

【0011】ブロックB

スチレン含量0~30重量%、好ましくは5~30重量%、更に好ましくは10~30重量%(残部はブタジエン含量)で、1,2-ビニル結合含量(Vn)が $Vn > 2St + 30$ (St:スチレン含量)のポリ(スチレン-ブタジエン)又はポリブタジエン

【0012】(A)/(B)=20~80/80~20(重量部)、好ましくは30~70/70~30(重量部)

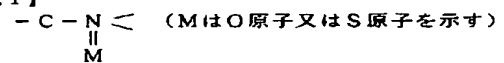
【0013】ブロック成分(A)のスチレン含量が多過ぎると高シスBRと非相溶になるため目的の効果が得られなくなるので好ましくなく、1,2-ビニル結合含量が前記範囲外では高シスBRとの相溶性が不良になるので所望の効果が得られないので好ましくない。ブロック成分(B)のスチレン含量及び1,2-ビニル結合含量が前記所定の範囲外では天然ゴム(及び/又はポリイソプレン)との相溶性が不良になって所望の効果が得られないので好ましくない。更に(A)/(B)比が前記範囲外ではマトリックスゴム(NR, BR)との絡み合いが少なくなる、又は共架橋性が低下するためか、所望の効果が得られなくなる。

【0014】本発明において使用するA-B型ブロック共重合体は公知のポリマーであり、一般的にはブチルリチウムなどの有機アルカリ金属化合物触媒を用いてヘキサンなどの有機溶媒中で例えばスチレン及びブタジエン

と又はブタジエンを重合させてブロック(A)を製造し、末端リビング状態のこのブロックに更にスチレン及びブタジエン又はブタジエンを添加してブロック(B)を製造するもので、この際に所望によりモノマー配合量比、ビニル化剤の添加、重合条件などを適宜選定して目的のブロック共重合体を得ることができる。さらに、このA-B型ブロックポリマー同志を例えば四塩化スズ、四塩化ケイ素などでカップリングさせても良い。別法として、これも常法に従って、ブロックAとブロックBとをそれぞれ製造し、これを例えば四塩化スズ、四塩化ケイ素などのカップリング剤を用いてカップリングさせることによって製造することもできる。なお、かかるA-B型ブロック共重合体は例えば環状アミン、

【0015】

【化1】



【0016】結合を有する化合物、例えばアミド化合物、イミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物などの変性剤で末端変性されていてもよく、かかる末端変性ブロックはA-B型ブロック共重合体の共重合完了後、リビング状態で適当な変性剤を添加することによって製造することができる。

【0017】本発明において配合するA-B型ブロック共重合体の分子量には特に限定はないがマトリックスゴム(NR, 高シスBR)との絡み合い又は共架橋性を考慮すれば、重量平均分子量が30,000以上であるのが好ましく、50,000~800,000が更に好ましい。

【0018】本発明のゴム組成物には、必要に応じ、ゴム成分100重量部に対し、カーボンブラック10~100重量部、好ましくは20~90重量部及び/又はシリカ10~100重量部、好ましくは20~90重量部を配合することができる。カーボンブラック及びシリカとも従来ゴム組成物に一般的に配合されている任意のものを用いることができる。

【0019】本発明のゴム組成物には前記ポリマー分及び必要に応じてカーボンブラックや珪酸塩系填料に加えて、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤などの自動車タイヤ用その他のゴム組成物に一般に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で加硫することができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができる。例えば、硫黄の配合量は100重量部当り1.2重量部以上、更に好ましくは1.5~3.0重量部とするのが好ましい。加硫条件も一般的な範囲である。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでな

いことは言うまでもない。なお、以下の例における物性測定は下記方法で行った。

【0021】粘弾性特性：東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、静的歪み=10%、動的歪み=±2%、周波数=20Hzで測定した（試料幅5mm、-20℃、0℃、60℃）

【0022】耐摩耗性試験：ランボーン摩耗試験機を用い、スリップ率25%、荷重5kgの条件で測定した。結果は比較例3の標準例のゴムを100とした指数（耐摩耗性指数）で示し、数字の大きいものが耐摩耗性が優れている。

*【0023】実施例1~10及び比較例1~9

表Iに示す配合（重量部）の各成分を配合し、加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴム及び配合剤を1.7リットルのバンバリミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を160℃で20分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表Iに示す通りであった。

【0024】

【表1】

表I

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 天然ゴム ¹ | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 |
| 高シスBR ² | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 | 46.5 | 42.5 |
| ブロックポリマー ³ | 15 | 15 | 7 | 15 | 7 | 15 | 7 | 15 | 7 | 15 |
| ブロックポリマー ⁴ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー ⁵ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー ⁶ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー ⁷ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| カーボンブラック ¹⁰ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 亜鉛華 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 老化防止剤 ¹¹ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 硫黄 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 加硫促進剤 ¹² | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 |
| 合計 (PHR) | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 |
| 伸張型粘弾性 | | | | | | | | | | |
| tanδ | | | | | | | | | | |
| -20℃ | 0.290 | 0.312 | 0.297 | 0.302 | 0.302 | 0.313 | 0.289 | 0.301 | 0.272 | 0.267 |
| 0℃ | 0.189 | 0.214 | 0.204 | 0.201 | 0.205 | 0.206 | 0.195 | 0.201 | 0.190 | 0.187 |
| 60℃ | 0.127 | 0.139 | 0.132 | 0.128 | 0.137 | 0.127 | 0.128 | 0.131 | 0.128 | 0.124 |
| E' (MPa) | | | | | | | | | | |
| -20℃ | 9.08 | 10.64 | 10.05 | 9.83 | 9.69 | 10.74 | 9.50 | 10.49 | 9.35 | 8.89 |
| 0℃ | 7.22 | 8.35 | 8.07 | 7.80 | 7.73 | 8.42 | 7.68 | 7.99 | 7.65 | 7.53 |
| 60℃ | 6.45 | 6.51 | 6.64 | 6.41 | 6.49 | 6.89 | 6.63 | 6.73 | 6.90 | 6.31 |
| 耐摩耗性指数 | 104 | 108 | 104 | 107 | 107 | 108 | 109 | 109 | 104 | 105 |

- *1 TTR-20
- *2 ニッポール(Nipol)BR1220 (日本ゼオン株式会社製)
- *3 シースト(Seast)6 (東海カーボン株式会社製)
- *4 ~*10 ブロックポリマー (表II参照)
- *11 サントフレックス(Santoflex)13 (Monsanto社製)
- *12 サントキュア(Santocure)NS (Monsanto社製)

表I (続き)

| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 天然ゴム ^{*1} | 100 | 75 | 50 | 25 | — | 42.5 | 42.5 |
| 高シスBR ^{*2} | — | 25 | 50 | 75 | 100 | 42.5 | 42.5 |
| ブロックポリマー1 ^{*3} | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー2 ^{*4} | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー3 ^{*5} | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー4 ^{*6} | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー5 ^{*7} | — | — | — | — | — | — | — |
| ブロックポリマー6 ^{*8} | — | — | — | — | — | 15 | — |
| ブロックポリマー7 ^{*9} | — | — | — | — | — | — | 15 |
| カーボンブラック ^{*10} | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 亜鉛華 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 老化防止剤 ^{*11} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 硫黄 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 加硫促進剤 ^{*12} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 合計 (PHR) | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 | 158 |
| 伸張型粘弾性 tan δ | | | | | | | |
| -20°C | 0.508 | 0.356 | 0.273 | 0.210 | 0.175 | 0.287 | 0.285 |
| 0°C | 0.262 | 0.211 | 0.183 | 0.165 | 0.162 | 0.189 | 0.195 |
| 60°C | 0.141 | 0.134 | 0.125 | 0.116 | 0.127 | 0.124 | 0.127 |
| E' (MPa) | | | | | | | |
| -20°C | 12.19 | 11.12 | 10.05 | 8.64 | 9.01 | 9.90 | 9.70 |
| 0°C | 7.96 | 8.62 | 8.00 | 7.31 | 7.60 | 7.60 | 7.67 |
| 60°C | 6.55 | 6.99 | 7.07 | 6.40 | 7.28 | 6.40 | 7.01 |
| 耐摩耗性指数 | 73 | 83 | 100 | 143 | 185 | 98 | 97 |

- *1 TTR-20
 *2 ニッポール(Nipol)BR1220 (日本ゼオン株式会社製)
 *3 シースト(Seast)6 (東海カーボン株式会社製)
 *4~*10 ブロックポリマー (表II参照)
 *11 サントフレックス(Santoflex)13 (Monsanto社製)
 *12 サントキュア(Santocure)NS (Monsanto社製)
 *13 標準例

【0026】

【表3】

表II

| | | ブロックA | | ブロックB | | A/B 重量比 | 重量平均 分子量 (万) | カップリング 有無 |
|-------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|--------------------|--------------|
| | | St量 (重量%) | Vn量 (モル%) | St量 (重量%) | Vn量 (モル%) | | | |
| ブロックポリマー1 ^{*1} | 実施例 | 23 | 43 | 12 | 70 | 50/50 | 40 | 無し |
| ブロックポリマー2 ^{*2} | 実施例 | 23 | 43 | 12 | 70 | 50/50 | 85 | Sn |
| ブロックポリマー3 ^{*3} | 実施例 | 23 | 33 | 12 | 70 | 50/50 | 42 | 無し |
| ブロックポリマー4 ^{*4} | 実施例 | 23 | 33 | 12 | 70 | 50/50 | 80 | Sn |
| ブロックポリマー5 ^{*5} | 実施例 | 0 | 9 | 0 | 48 | 50/50 | 30 | 無し |
| ブロックポリマー6 ^{*6} | 比較例 | 20 | 20 | 20 | 40 | 50/50 | 30 | 無し |
| ブロックポリマー7 ^{*7} | 比較例 | 0 | 55 | 12 | 70 | 50/50 | 30 | 無し |

【0027】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明に従えば、グリップ性能(0°Cにおけるtan δが高いほどウェットグリップ良好)、低温での柔軟性(-20°Cでの

E'が小さいほど良好)を低下させることなく、耐摩耗性(表Iの耐摩耗性指数が大きいほど良好)に優れた(表Iにおいて、指数が高い方が良好)ゴム組成物を得ることができる。